

DERWENT-ACC-NO: 1975-04978W

DERWENT-WEEK: 197503

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Polyester-polyether block copolymer prodn -
using, as
catalyst, a zinc cpd. and a titanyl oxalate

PATENT-ASSIGNEE: TOYO SPINNING CO LTD [TOYM]

PRIORITY-DATA: 1970JP-0125387 (December 26, 1970)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 74048195 B	December 19, 1974	N/A
000 N/A		

INT-CL (IPC): B01J011/00, C08G017/08

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 74048195B

BASIC-ABSTRACT:

An elastic polyester-polyether block copolymer contg. 40-85wt.% polyether is produced by reacting a polyethylene terephthalate-forming component with a poly(alkylene oxide) glycol of formula: HO-((CH₂)_nO)- (where n is 2-4, and m is integer such as to give the cpd. a mol. wt. of 800-600) in the presence of a Zn cpd. and a titanyl oxalate cpd. which are sol. in the reaction system, e.g., Zn formate or p-oxy-benzoate or a metal salt of titanyl oxalate, fin an amt. of 0.0001-0.005% titanyl cpd. and 0.005-0.2wt. % Zn (as Zn acetate dihydrate).

DERWENT-CLASS: A23 A25

CPI-CODES: A02-A06; A02-A07A; A05-E04A; A05-H01; A10-D02;

① Int.Cl.

② 日本分類

⑨ 日本国特許庁

⑩ 特許出願公告

C 08 g 17/08 26(5)D 12

C 08 g 17/015 26(5)D 101-21

B 01 j 11/00 13(9)G 42

昭49-48195

特許公報

⑪ 公告 昭和49年(1974)12月19日

発明の数 1

(全5頁)

1

2

④ ポリエステルポリエーテルブロック共重合体の 製造法

⑪ 特 願 昭45-125387

⑫ 出 願 昭45(1970)12月26日 5

⑬ 発明者 須本操

大津市本堅田町1300の1

同 辻勝三

大津市際川4の314の2

同 古沢弘信

大津市本堅田町723の1

⑭ 出願人 東洋紡績株式会社

大阪市北区堂島浜通2の8

図面の簡単な説明

第1図は各種触媒を用いたときの重結合時間と
ポリマーの還元粘度との関係図を示す。

発明の詳細な説明

本発明は弾性を有するポリエステルポリエーテルブロック共重合体の製造法に関する。詳しくは、
ポリエステルポリエーテルブロック共重合体の重結合触媒としての亞鉛化合物とシユウ酸チタニル
化合物に係る。

ポリエステルをハードセグメントとし、ポリエーテルをソフトセグメントとするポリエステルボ
リエーテルブロック共重合体からなる弾性体につ
いては、たとえば米国特許第3023192号、
特公昭39-97号などにより知られているところである。ポリエステルポリエーテルブロック共
重合体はジカルボン酸の低級アルキルエステルと
アルキレンクリコールおよびポリ(アルキレンオ
キサイド)クリコールを反応させるか、またはあ
らかじめ得られたジカルボン酸のクリコールエス
テルとポリ(アルキレンオキサイド)クリコール
との反応によつて製造される。すなわち、その生
成反応はポリエチレンテレフタレートなど通常の
線状ポリエステルの生成反応と同様、クリコール

の脱離をともなう重結合反応である。そこで、通常のポリエチレンテレフタレートなどの製造にあ
たり有効な重結合触媒はすべて有効に使用される
であろうと予想されるところである。事実、前記
公知例において使用されている触媒、たとえば三
酸化アンチモン、チタニウムテトライソプロポキ
サイドなどはいずれもポリエステルの重結合触媒
として知られているものである。しかしこれら公
知の重結合触媒を使用して得られたポリエステル
ポリエーテルブロック共重合体は必ずしも満足す
べき性質を備えたものが得られない。すなわち、
ポリマーの着色、到達重合度、成型時のフィルタ
ー詰まり、異物混入など種々の製品特性に直接影
響を与える問題を生じることが判明した。本発明

者らがこの点について鋭意研究の結果、ポリエス
テル用重結合触媒として有効なものがすべてポリ
エステルポリエーテルブロック共重合体の重結合
触媒としても有効なものとして用いられないばかり
でなく、極く限られた特定の重結合触媒のみが
使用可能であり、しかも特異な挙動を示すことを
知つた。

これらの事実は、ポリエチレンテレフタレート
などの重結合反応とポリエステルポリエーテルブ
ロック共重合体の重結合反応が類似してはいるも
のの特異な挙動も認められ同一視できないことを
示すものであり、この両者の間の相違は、単にポ
リ(アルキレンオキサイド)クリコールとアルキ
レンクリコールの反応性の相違によるものとのみ
は考えられないようである。

すでに述べたように、このようなポリエステル
ポリエーテルブロック共重合体の重結合触媒に着
目し、高白度、高重合度、および高純度のポリエ
ステルポリエーテルブロック共重合体の製造法を
提供することにある。

種々検討の結果、上記の目的に合致する重結合
触媒として亞鉛の化合物とシユウ酸チタニル化
合物を併用することにより達成されることを見出し

た。

本発明はポリエチレンテレフタレート形成成分と一般式 $\text{HO} - (\text{CH}_2)_n \text{O} - \text{H}$ (式中 n は 2 ~ 4 の整数、 m は該一般式の化合物に 800 ~ 6000 の分子量を与えるような整数を表わす) のポリ(アルキレンオキサイド)・グリコールとを反応させて全体の 40 ~ 85 重量%がポリエーテルセグメントからなるポリエステルポリエーテルブロック共重合体を製造するにあたり、反応系に可溶な亜鉛の化合物とシユウ酸チタニル化合物、とくにシユウ酸チタニル金属塩またはそのアンモニウム塩を重総合触媒として用いることを特徴とする。

本発明において、シユウ酸チタニル化合物、とくにシユウ酸チタニルの金属塩またはアンモニウム塩と反応系に可溶の亜鉛の化合物とを併用することによる理由としては、

- (1) 亜鉛化合物とシユウ酸チタニルの金属塩または、そのアンモニウム塩はポリエステルポリエーテルブロック共重合体に着色を与えることがない。
 - (2) 亜鉛化合物単独では充分な重合度のポリマーを得ることは到底できない。反応速度を大にするために触媒濃度を増加しても高重合度のものは得られず、しかも不溶性の沈殿物を生じてしまう。(第1図参照)
 - (3) シユウ酸チタニルの金属塩またはそのアンモニウム塩単独で使用すると、他の化合物、たとえば亜鉛化合物、ゲルマニウム化合物、アンチモン化合物などと同様に極めて短時間に急激な重合度の上昇傾向を示すが、その到達重合度も低く、かつ、それ以後はポリマーの重合度が急激に低下する。この傾向は生成ポリマーの熱安定性が悪いことをも意味し、また操業の安定性の観点からも好ましくない傾向である。(第1図参照)
 - (4) 亜鉛化合物とシユウ酸チタニルの金属塩または、そのアンモニウム塩を併用すると急速な重合度上昇傾向をみせ、その到達重合度も高い。またシユウ酸チタニルの金属塩または、そのアンモニウム塩単独の場合とは比較にならないすぐれた効果を示す。さらに本発明の重総合触媒はその使用量が従来公知の重総合触媒の例からみて極端に少量の場合でも同様に高重合度となしうることは顕著な効果であつて、全く予期され得なかつたところである。その結果として、反応系において重総合触媒に起因する不溶性沈殿物の生成を阻止することができ、従つて、ポリマーの溶融成型時におけるフィルター詰り、製品の異物混入に伴う機械的特性の劣化、商品的外観の障害を防止できる著しい効果に密着するものであり、この点が本発明重総合触媒の特筆すべき特長の一つである。
- 本発明において使用する亜鉛化合物とシユウ酸チタニルの金属塩または、そのアンモニウム塩は何れも反応条件下に反応系に可溶であることを要する。たとえば亜鉛化合物としてはギ酸亜鉛、酢酸亜鉛、プロピオン酸亜鉛、バラオキシ安息香酸亜鉛などのカルボン酸亜鉛、またシユウ酸チタニルの金属塩としてはシユウ酸チタニルカリウム、シユウ酸チタニル亜鉛、シユウ酸チタニルバリウム、シユウ酸チタニルマグネシウム、シユウ酸チタニルカルシウムなど、およびそのアンモニウム塩はシユウ酸チタニルアンモニウムであつて、これらが好適な具体例としてあげられる。
- 触媒としての適量は、生成ポリマーに対し、酢酸亜鉛二水和物として 0.05 ~ 0.2 重量% あり、またシユウ酸チタニル化合物は 0.0001 ~ 0.005 重量% であり、これを越える量の使用は不溶性沈殿物の生成、ポリマーの着色などのトラブルの原因となるので避けなければならない。
- 反応原料となる前記一般式で示されるポリ(アルキレンオキサイド)グリコールとしては、分子量 800 ~ 6000 のポリ(エチレンオキサイド)グリコール、分子量 800 ~ 4000 のポリ(テトラメチレンオキサイド)グリコールなどがとくに好適であるが、これらに限定されるものではなく共重合体にも使用できる。
- また、ポリエチレンテレフタレート形成成分とは、反応させてポリエチレンテレフタレートを形成するような原料の総称である。即ち、ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートおよび/またはその初期縮合物、あるいはその前駆物質即ちテレフタル酸もしくはテレフタル酸の低級アルキルエステルとエチレングリコールである。本発明においてこれらポリエチレンテレフタレート形成性成分は、その酸成分あるいはグリコール成分の約 40 モル% 以内を他の酸あるいはグリコールで

置換えてもよい。また分子中にエステル形成性官能基3個以上有する多官能化合物の少量を共重合成分として用いてもよい。

ポリエステル形成性成分とポリ(アルキレンオキサイド)グリコールを反応させる方法は任意である。すなわちポリエステルとしてポリエチレンテレフタレートを用いる場合について述べると通常テレフタル酸をテレフタル酸ジメチルの形でエチレングリコールと反応させ、エステル交換反応によつてビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートとその初期縮合物を得、次いでポリ(アルキレンオキサイド)グリコールを添加し、減圧下、約230～260℃に加熱して重縮合する方法が推奨される。

この場合ポリ(アルキレンオキサイド)グリコールはエステル交換反応開始前に添加してもよい。エステル交換反応において使用される触媒としては、この反応に有効な任意の化合物が使用できる。しかし、本発明の重縮合触媒はエステル交換反応をも促進するのでエステル交換反応開始前に添加することもでき、このときは他のエステル交換触媒を選択使用しなくてもよい。シユウ酸チタニルの金属塩またはそのアンモニウム塩はエステル交換反応終了後に加えることが望ましい。

エステル交換反応によらずテレフタル酸とエチレンオキサイドまたはエチレングリコールとの直接エステル化反応によりビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートまたはこれとその初期縮合物を作り、次いでポリ(アルキレンオキサイド)グリコールと触媒を添加し重縮合反応を行つてもよい。

以下実施例により本発明を詳述する。なお実施例中、部とあるのは重量部を意味し、ポリマーの還元粘度 η_{sp}/c はフエノール:テトラクロルエタン=6:4(重量比)の混合溶剤を用い、 $c = 0.28/100cc$ 、30℃での測定値である。

実施例 1

窒素ガス雰囲気下でビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート1.016部、平均分子量2000のポリ(テトラメチレンオキサイド)グリコール2.000部に触媒として酢酸亜鉛二水和物(エチレングリコール溶液)0.01部をシユウ酸チタニルカリウム(エチレングリコール溶液)0.00014部を加え搅拌下に昇温しながら系内

を徐々に減圧にした。約20分で255℃、0.1mmHgの高真空中に重縮合反応を行つた。かくして還元粘度 $\eta_{sp}/c = 3.08$ でほとんど着色のないポリマーを得た。

同様にして各種の触媒について、重縮合を行い30分毎に反応混合物の一部を取り出し、 η_{sp}/c の測定を行い、 η_{sp}/c の変化を追跡した結果を第1図に示す。なお図中重縮合時間とは255℃、0.1mmHgに達してからの時間を示し、Znは酢酸亜鉛二水和物、Geは二酸化ゲルマニウム、Sbは三酸化アンチモン、Tiはシユウ酸チタニルカリウムを意味し、数字は生成ポリマーに対する添加量(重量%)である。

弾性体として好ましい物性を有するためにはポリマーの η_{sp}/c は約3.0以上であることが望ましいが、本発明重縮合触媒はその添加量が少しにもかかわらず容易に高粘度ポリマーを容易に短時間内に得られることが判る。

実施例 2

実施例1において触媒として、酢酸亜鉛二水和物0.03部およびシユウ酸チタニルアンモニウム0.0006部を使用し同様の方法により重縮合を行つたところ、得られたポリマーはほとんど無色で還元粘度 $\eta_{sp}/c = 3.37$ であつた。しかも不溶性沈殿物の生成は全く観察されなかつた。

実施例 3

ジメチルテレフタレート4.450部、ジメチルイソフタレート2.00部、エチレングリコール5.000部、バラオキシ安息香酸亜鉛1.2部を窒素ガス雰囲気下オートクレーブに仕込み、搅拌下に昇温しながら230℃までにエステル交換反応を完結した。ついでポリ(テトラメチレンオキサイド)グリコール(平均分子量1800)1.2000部および予めエチレングリコールに溶解しておいたシユウ酸チタニルナトリウム0.1部を添加し、系内を徐々に減圧しながら昇温した。0.2mmHgの真空中255℃で120分重縮合反応を行い、還元粘度 $\eta_{sp}/c = 3.14$ 、無色透明のポリマーを得た。A

同様の方法によりバラオキシ安息香酸亜鉛1.2部、および三酸化アンチモン1.0部を用いて重縮合して還元粘度 $\eta_{sp}/c = 3.05$ 、黄色透明のポリマーを得た。B

次いで、この両種ポリマーA、Bを紡糸機に供

給して、紡糸を行つたところ、その結果は次のとおりであつた。

(1) 紡糸機フィルター詰り

吐出温度：220℃、吐出量：45g／分
条件(1) フィルター：200メッシュ

上記の条件で紡糸機のノズル背圧の上昇度をみたところ

Aポリマーでは100時間後に2kg/cm上昇、

Bポリマーでは30時間後に20kg/cm上昇

を示し、明らかに後者(Bポリマー)では沈殿物の生成に起因したフィルター詰りを生じ、長時間操業のできないことが明らかとなつた。

(2) 紡糸における糸切れ頻度(吐出～捲取りを連続)

条件：(8錘、紡出、捲取速度100m/分)

A,Bポリマーとも紡糸開始直後の糸切れ頻度は100万回に1回程度であつたが、連続操業を行つたところ、

Aポリマーでは200時間後でも4000mにつき1回の糸切れ、

Bポリマーでは24時間後において4000mにつき1回の糸切れ

を示し、安定操業がBポリマーでは保証しえないことを示した。

比較例 1

実施例1において、触媒として酢酸亜鉛二水和物0.01部および三酸化アンチモン0.01部を行い、同様の方法で重縮合反応を行つたところ、ポリマーは還元粘度 $\eta_{sp}/c = 3.43$ 、淡黄色の着色があり、しかも不溶性沈殿物を認めた。この

固形分を発光分析したところ亜鉛が含まれていることを認めた。

比較例 2

実施例1において、触媒として酢酸亜鉛二水和

物0.01部を用い、同様の方法で重縮合反応を行つたところ、無色で還元粘度 $\eta_{sp}/c = 2.31$ のポリマーを得たが、ポリマー中に沈殿物の生成を認めた。

5 比較例 3

実施例1において、触媒として三酸化アンチモン0.01部を用い、同様の方法で重縮合反応を行つたところ、灰黒色を帯びた還元粘度 $\eta_{sp}/c = 2.24$ のポリマーを得た。

10 比較例 4

実施例1において触媒として酢酸カルシウム二水和物0.02部、酸化ゲルマニウム0.01部を行い、同様の方法で重縮合反応を行つたところ、無色で還元粘度 $\eta_{sp}/c = 3.06$ のポリマーを得たが、不溶性沈殿物の生成が認められた。

⑤特許請求の範囲

1 ポリエチレンテレフタレート形成性成分と一般式 $HO-(CH_2)_n-O-H$ (式中nは2~4の整数、mは一般式の化合物に800~6000の分子量を与えるような整数を表わす)のポリ(アルキレンオキサイド)グリコールとを反応させて全体の40~85重量%がポリエーテルセグメントからなるポリエステルポリエーテルブロック共重合体を製造するにあたり、反応系に可溶な

25 亜鉛化合物とシユウ酸チタニル化合物とを重縮合触媒として併用することを特徴とするポリエステルポリエーテルブロック共重合体の製造法。

30 ⑥引用文献

特公 昭40-7290

特公 昭42-13030

米国特許 3023192

第 1 図

